

## ХИМИЯ

УДК 665.73

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ВЫСОКООКТАНОВЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

*канд. техн. наук А.В. СПИРИДОНОВ, Д.П. ПАНФИЛОВ**(Полоцкий государственный университет);**В.В. УРВАНЦЕВ**(Instrumentation Scientific de Laboratory, Франция)*

*Рассмотрены проблемы анализа фракционного состава азеотропных смесей. Актуальность данного исследования заключается в том, что в последнее время в мире увеличивается производство биотоплива и биотопливных добавок в существующие виды топлива, в частности этанола в бензин. Как правило, это сопряжено с возникновением ряда трудностей при анализе качества топливных смесей, так как бензиновые фракции в соединении со спиртами образуют азеотропную смесь. Изучены особенности перегонки азеотропных смесей бензина с этанолом и гептана с этанолом. Разработана методика определения фракционного состава биотопливных смесей. Показаны преимущества анализа азеотропных смесей на приборе микродистилляции PMD-100. Так как бензин представляет собой сложную углеводородную смесь, то для детального исследования была выбрана бинарная смесь гептана с этанолом. Для определения зависимостей температур кипения углеводородных смесей от концентрации этанола использовались бинарные смеси гептана с этанолом с различной начальной концентрацией этанола в смеси и произведена их фракционная перегонка на приборе PMD-100. Аналогично проводилась перегонка смесей на приборе AD 86 5G.*

**Введение.** Экологические требования к продуктам сгорания автомобильных двигателей привели к развитию производств реформулированных (экологически чистых) бензинов с кислородсодержащими компонентами – оксигенатами (спирты, простые эфиры). На практике широко используются трет-бутиловые и трет-амиловые эфиры низших спиртов, а также непосредственно спирты C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> (метилловый, этиловый, изопропиловый, трет-бутиловый). Самым дешевым оксигенатом является метилловый спирт. Тем не менее объем его использования в бензинах незначителен и продолжает сокращаться, что связано с высокой токсичностью, низкими энергетическими и эксплуатационными показателями. Поэтому метилловый спирт не рассматривается в качестве перспективного оксигената.

В настоящее время в развитых странах мира наблюдается резкое сокращение производства метилтретбутилового эфира (МТБЭ). Данное обстоятельство связано с тем, что МТБЭ практически не подвержен биологическому разложению, при этом хорошо растворяется в воде и является ядовитым веществом. В США и ряде других стран указанная добавка запрещена к употреблению с 2006 года. Поэтому в странах ЕС, Канаде и США приняты программы развития производств этилового спирта из растительного сырья, в среднем рост его производства увеличивается на 20 % в год.

Помимо обеспечения необходимого количества кислорода в бензине (2...2,7 %) от оксигенатов требуются высокие октановые числа, низкая токсичность и хорошие эксплуатационные характеристики. Лучшие октановые характеристики у этилового и изопропилового спиртов. По токсичности эти спирты имеют также наилучшие характеристики. В разбавленном в углеводородах виде они имеют повышенную летучесть, что приводит к обогащению паровой фазы спиртами и большому влиянию на октановые числа и является положительным моментом. Это, однако, влияет на испаряемость и упругость паров бензинов и должно учитываться при их компаундировании.

Этанол обладает рядом преимуществ по сравнению с нефтяным топливом:

- высокие антидетонационные свойства (октановое число – более 100). Введение этанола в бензин обеспечивает повышение октанового числа. Каждые 3 % этанола в смеси с бензином обеспечивают повышение октанового числа горючего в среднем на 1 единицу. То есть этот спирт может быть использован в качестве высокооктановой добавки к топливу, так как он повышает детонационную стойкость горючего и температура самовоспламенения чистого бензина достигает 290 °C, а его смеси с этанолом – 425 °C;

- процесс испарения начинается во впускном трубопроводе и заканчивается в цилиндре при ходе сжатия, обеспечивая охлаждение деталей двигателя – поршней и клапанов – и более полное наполнение цилиндров свежим зарядом (компрессорный эффект с 5-процентным увеличением мощности);

- надежное воспламенение от электрической искры при значительных изменениях состава горючей смеси (диапазон воспламеняемости по коэффициенту избытка воздуха для спирта составляет примерно 0,4...1,7);

- меньшая токсичность отработавших газов.

Только большая стоимость, высокая гигроскопичность препятствуют его массовому применению в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Самый богатый мировой опыт использования спирта в ДВС имеет Бразилия. После мирового нефтяного кризиса 1973 – 1975 годов в этой стране в начале 80-х приняли программу «Топливо на основе этанола», в результате чего до конца прошлого столетия этанол ежедневно заменял до 250 тыс. баррелей импортируемой нефти. В 90-х годах в Бразилии этиловый спирт служил горючим более чем для 7 млн. машин, а его смесь с бензином (газохол) – для еще 9 млн. автомобилей. Этанол в этой стране изготавливают из сахарного тростника.

Вторым мировым лидером по использованию этанола в автотранспорте являются США. Здесь также реализуется программа замены бензина спиртом, который получают при переработке излишков кукурузного зерна и других зерновых культур. Чистый этанол в этой стране используется как горючее в 21 штате, а на бензоэтаноловую смесь приходится 10 % топливного рынка США. Применение спирта в качестве топлива получило поддержку и в некоторых европейских странах, в частности Франции и Швеции. 7 ноября 2001 года две комиссии ЕС приняли так называемые биодирективы относительно использования биотоплива в странах Евросоюза. Они предусматривают обязательное применение этого горючего как добавки к бензину в будущем.

Среди существующих стандартных методов анализа качества светлых нефтепродуктов основное место занимает их фракционная перегонка. Все нефтепродукты в процессе производства (ректификация, компаундирование), а также товарные нефтепродукты проходят контроль качества, включающий в себя и определение фракционного состава. На рисунке 1 представлены кривые стандартной фракционной перегонки бензина (чистого) и с различной концентрацией этанола в бензине на французском аппарате стандартной дистилляции AD86-5G (по методу ASTM D86) или PMD-100.

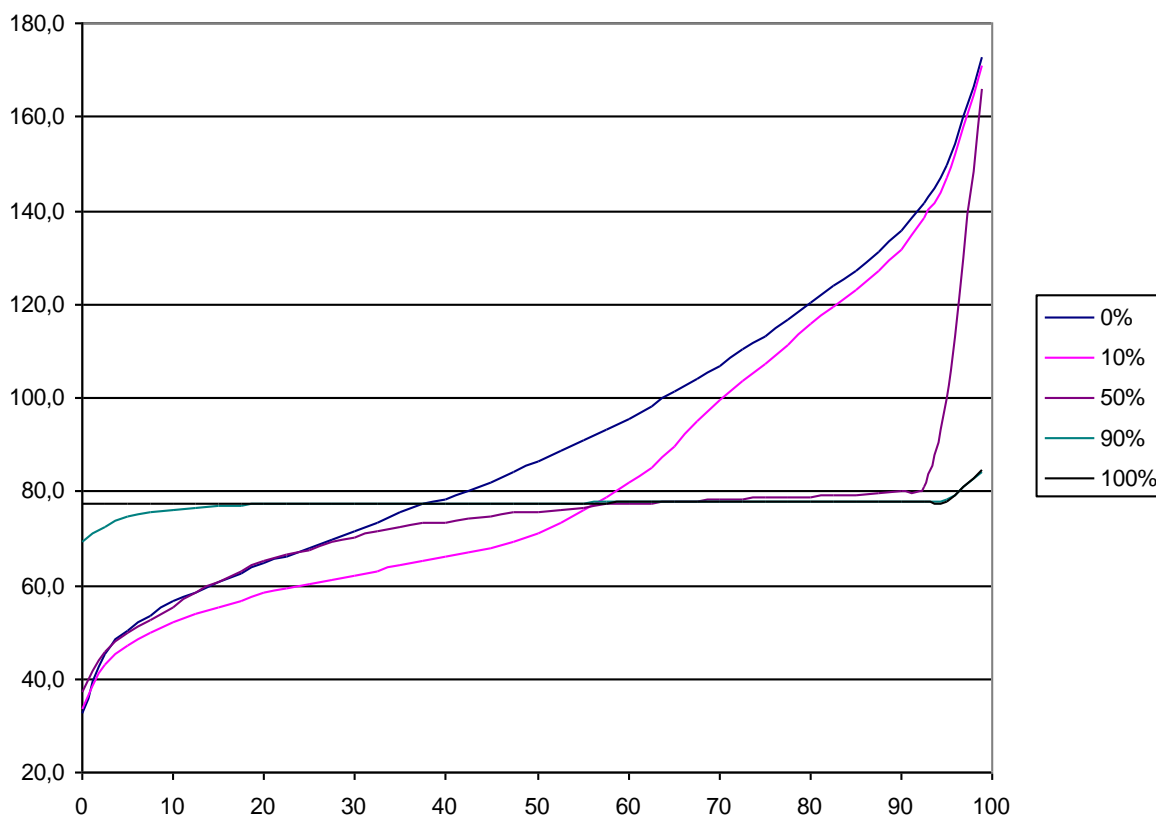


Рис. 1. Кривые стандартной фракционной перегонки бензина (чистого) и с различной концентрацией этанола в бензине на аппарате дистилляции

Прибор PMD-100 для экспресс-анализа фракционного состава светлых нефтепродуктов разработан в Полоцком государственном университете совместно с французской фирмой ISL (Instrumentation Scientifique de Laboranory). Данный прибор может работать как в автономном режиме, так и быть подклю-

чен к персональному компьютеру и корпоративной компьютерной сети, что позволяет осуществлять оперативную передачу полученных результатов потребителю. Перегонка бензина на приборе PMD-100 для экспресс-анализа фракционного состава светлых нефтепродуктов носит аналогичный характер. Как видно из графика (см. рис. 1), кривая фракционной перегонки бензина имеет монотонный S-образный характер, добавление этанола в бензин в различных концентрациях меняет характер кривой.

Наряду с фракционной перегонкой нефтепродуктов в настоящее время в мире конкурирующие позиции занимает имитированная дистилляция на хроматографических колонках.

Использование имитированной дистилляции на чистых углеводородных смесях обеспечивает высокую достоверность результатов, как и приборы AD86-5G и PMD-100.

Использование имитированной дистилляции с азеотропными смесями не дает достоверных результатов, в то время как приборы AD86-5G обеспечивают высокую точность результатов.

Поэтому целью данной работы является изучение процессов перегонки азеотропных смесей на приборе PMD-100. Так как бензин представляет собой сложную углеводородную смесь, то для исследования кипения этанольно-углеводородных смесей мы использовали бинарную смесь гептана с этанолом.

#### Перегонка бинарной смеси этанола и гептана на приборе PMD-100

Рассмотрим процесс перегонки на примере смеси этанола с гептаном (взяты в произвольных количествах). Эти жидкости не взаимодействуют между собой и практически не смешиваются друг с другом. При атмосферном давлении (101,3 кПа) эта смесь кипит при 71,4 °С; при этой температуре парциальное давление паров этанола составляет 77,5 кПа; парциальное давление гептана – 42,0 кПа. Сумма этих парциальных давлений составляет 101,3 кПа. Чистый этанол при давлении, равном 101,3 кПа, имеет температуру кипения 78,4 °С, а чистый гептан – 98,4 °С. Смесь же этих веществ кипит при 71,4 °С, т.е. ниже температуры кипения этанола и гептана.

В таблице азеотропных систем [4] для смеси этанол – гептан даны следующие характеристики азеотропной точки:

- температура кипения смеси (при атмосферном давлении) – 71 °С;
- молярная концентрация этанола – 67 %;
- массовая концентрация этанола – 48...49 %.

Для определения зависимостей температур кипения смесей от концентрации этанола в смеси был проведен следующий эксперимент.

Использовались бинарные смеси гептана с этанолом с различной начальной концентрацией этанола в смеси (0 %, 4 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 % и 100 %); фракционная перегонка произведена на приборе PMD-100. В результате проведенного эксперимента были получены следующие зависимости (рис. 2).

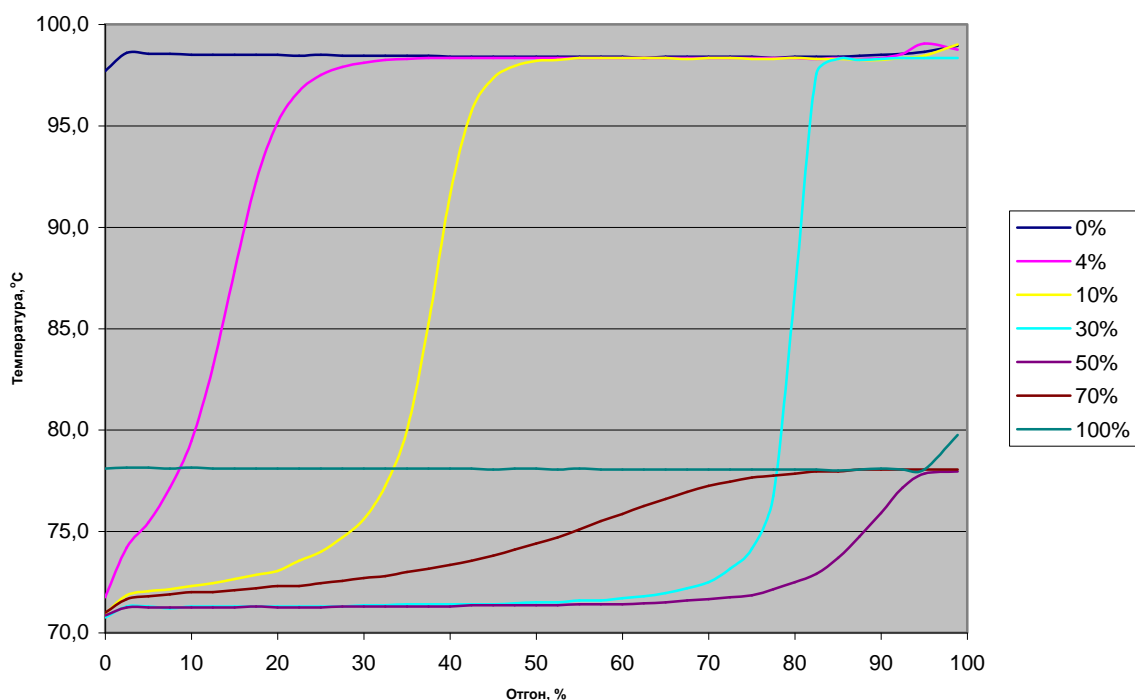


Рис. 2. Кривые фракционной перегонки бинарной смеси гептана с этанолом с различным начальным содержанием этанола в смеси

Анализ экспериментальных данных по зависимости температур начала кипения бинарной азеотропной смеси показал, что температуры в диапазоне концентраций этанола в смеси 4...70 % ниже температур кипения абсолютно чистых компонентов (рис. 3).

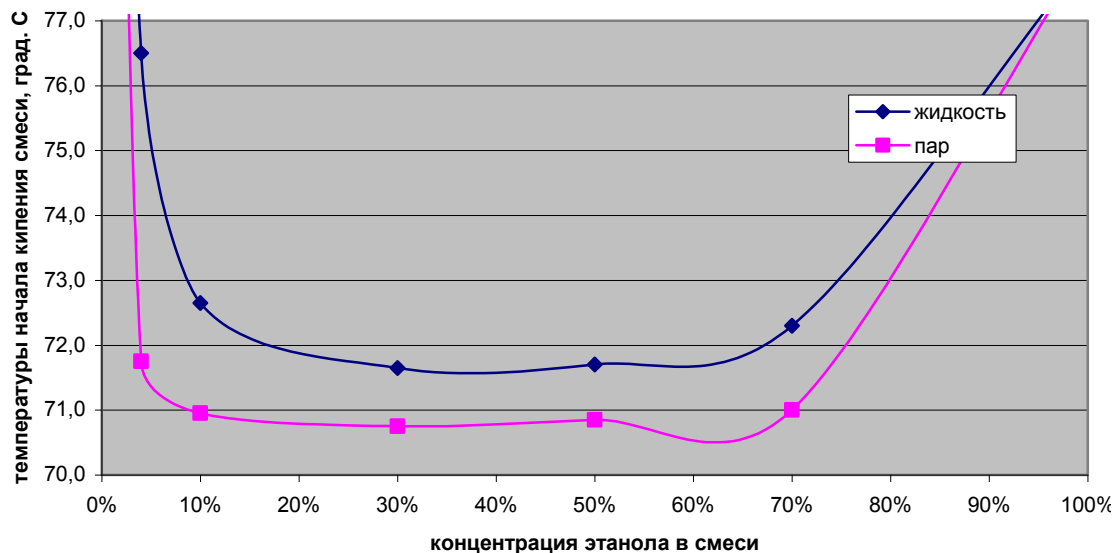


Рис. 3. Зависимость температуры начала кипения бинарной смеси гептана с этанолом от содержания этанола в смеси

В интервале концентраций 10...70 % об. этанола в смеси наблюдается изотермический участок. (Мольная концентрация соответствует значениям 22...85 %). Следовательно, на данном участке температура кипения смеси не зависит от концентрации этанола в смеси.

Рассмотрим процесс кипения смесей [1 – 3], содержащих 4...50 % этанола (среда – гептан, фаза – этанол).

1. Кипение на изотермическом участке при минимальной температуре, равной температуре начала кипения смеси  $t_{IBP}$ .

В данном случае давление паров подчиняется следующей зависимости:

$$p = p_a + p_z.$$

2. Кипение на участке  $t_{IBP} < t \leq t_z$ , т.е. выше температуры начала кипения смеси и меньше температуры кипения абсолютно чистого этанола.

В данном случае давление паров подчиняется следующей зависимости:

$$p = p_a \gamma_a x'_a + p_z \gamma_z x'_z = p_a \gamma_a x'_a + p_z \gamma_z (1 - x'_a).$$

3. Кипение на участке  $t_z < t \leq t_{FBP}$ .

Давление паров подчиняется закону Рауля – Дальтона, как и для большинства идеальных растворов:

$$p_{az} = p_a x'_a + p_z (1 - x'_a).$$

Рассмотрим процесс кипения смеси, содержащей 50...70 % этанола (среда – этанол, фаза – гептан).

Кипение происходит на участке  $t_{IBP} \leq t \leq t_z$ , т.е. выше температуры начала кипения смеси и меньше температуры кипения абсолютно чистого этанола.

В данном случае давление паров подчиняется следующей зависимости:

$$p = p_a \gamma_a x'_a + p_z \gamma_z x'_z = p_a \gamma_a x'_a + p_z \gamma_z (1 - x'_a).$$

Мольная доля компонента в паровой фазе:

$$y'_a = \frac{p_a}{P} = \frac{p_a \gamma_a x'_a}{p_a \gamma_a x'_a + p_z \gamma_z x'_z} = \frac{\alpha x_a}{\alpha x_a + x_z},$$

где  $\alpha = \frac{p_a \gamma_a}{p_z \gamma_z}$  – коэффициент относительной летучести.

Так как  $x'_a + x'_z = 1$ , то в азеотропной точке

$$\alpha = 1, \quad y'_a = x'_a \quad \text{и} \quad y'_z = x'_z.$$

Тогда

$$x'_a = y'_a = \frac{p_a \gamma_a x'_a}{P} \quad \text{и} \quad \frac{p_a \gamma_a}{P} = 1.$$

Отсюда

$$\gamma_a = \frac{P}{p_a}$$

и соответственно

$$\gamma_z = \frac{P}{p_z}.$$

Соотношение коэффициентов активности азеотропной смеси:

$$\frac{\gamma_a}{\gamma_z} = \frac{P/p_a}{P/p_z} = \frac{1/p_a}{1/p_z} = \frac{p_z}{p_a}.$$

Отношение давлений паров чистых компонентов не зависит от состава смесей и при заданной температуре является постоянной величиной, зависящей от физических свойств чистых веществ.

Отношение же коэффициентов активности при постоянной температуре является функцией состава смесей.

Соотношение коэффициентов активности бинарных систем изменяется в зависимости от состава закономерным образом:

$$\frac{\gamma_a}{\gamma_z} = f(x'_a), \quad \text{или} \quad \frac{\gamma_a}{\gamma_z} = f(x'_z).$$

Из изложенных положений следует:

- образование бинарного азеотропа определяется соотношением давления паров рассматриваемых веществ и степенью неидеальности образуемой ими системы;
- чем больше отклонения от идеального поведения, тем больше могут различаться по температурам кипения вещества, образующие азеотропную смесь;

- в идеальных системах во всем диапазоне концентраций  $\frac{\gamma_a}{\gamma_z} = 1$ ;

- ограниченная взаимная растворимость компонентов бинарной системы является результатом больших положительных отклонений от идеального поведения;

- при совместном существовании паровой и двух жидких фаз система в условиях постоянного давления и постоянной температуры согласно правилу фаз при любом соотношении жидких фаз состав пара одинаков;

- практическая реализация  $\frac{\gamma_a}{\gamma_z} = f(x'_a)$  затруднительна, поэтому необходимо рассмотреть косвен-

ные методы определения компонентного состава азеотропов.

### Предсказание азеотропии

В литературе предложено большое число эмпирических методов корреляции и предсказания свойств азеотропных смесей. Большинство методов основано на выявлении связи между температурами кипения азеотропов и компонентов полиазеотропных систем.

Полиазеотропной системой называется серия азеотропов, у которых один компонент общий, а другим компонентом является группа компонентов гомологического ряда. Например, полиазеотропная система «этанол – парафиновые углеводороды».

Полиазеотропные системы могут быть не только двух-, но и многокомпонентными. Для большого числа полиазеотропных систем обнаружена линейная зависимость логарифма молярной концентрации общего компонента полиазеотропной системы от температуры кипения азеотропа [5]:

$$\lg x'_{az} = A(273,1 + t_{az}) + B, \quad (1)$$

где  $x'_{az}$ , А, В – эмпирические константы, которые принимают следующие значения для смеси этанола с углеводородами различных групп (таблица).

Значение констант А и В в уравнении (1)

Гомологический ряд	А	В
Парафиновые углеводороды	0,02525	–6,875
Циклические углеводороды	0,02524	–6,872
Ароматические углеводороды	0,03422	–10,03
Олефины	0,02804	–7,856

Чем меньше угловой коэффициент А, тем больше интервал температур кипения членов гомологического ряда, образующих азеотропы с общим компонентом полиазеотропной системы.

Для смеси гептан – этанол зависимость концентрации этанола от температуры (рис. 4) вычислена по формуле (1). То есть данная формула работает в диапазоне концентраций этанола  $x'_z = 67...100$  %.

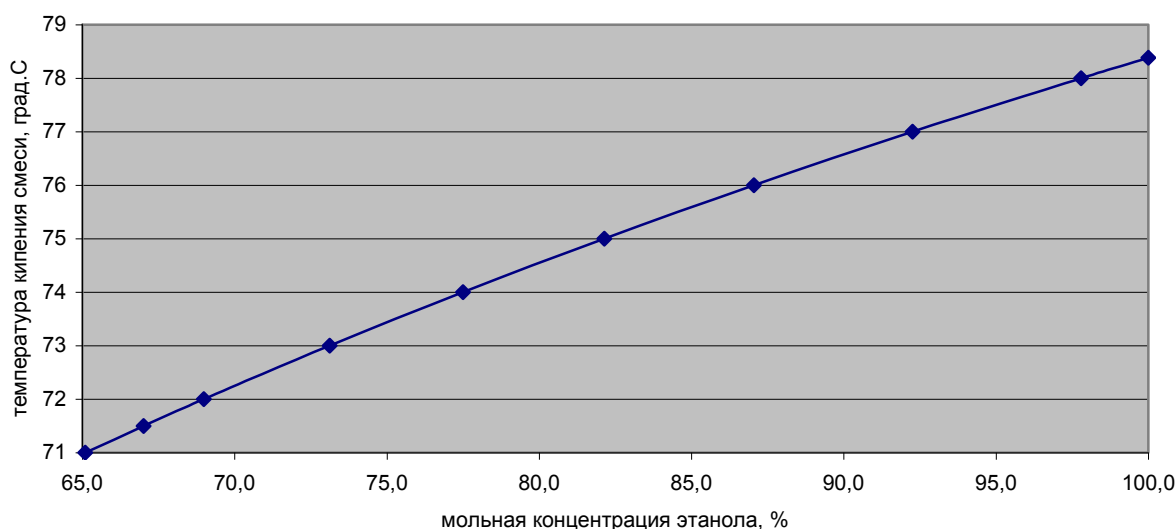


Рис. 4. Зависимость температуры кипения азеотропной смеси гептан-этанол от концентрации этанола

В заключение проведенного исследования можно сделать следующие **выводы**:

1) углеводороды, их смеси или узкая нефтяная фракция, образующая с этанолом азеотропную смесь, при начальной концентрации этанола в смеси более 45 % об. (48,6 % масс. и 67 % мольн.), имеют температуру кипения, меньшую температуры кипения чистого этанола. Это видно на графиках зависимости температур от отгона для бинарной смеси гептана с этанолом и сложной смеси бензина с этанолом (рис. 3 и 5);

2) анализ экспериментальных данных температур конца кипения гептана с этанолом и бензина с этанолом показал, что при избыточном содержании этанола в смеси температура конца кипения смеси стремится к значению температуры кипения абсолютно чистого этанола (рис. 6). Это объясняется тем, что в условиях существования азеотропной смеси и при наличии компонента с большей удельной теплотой испарения (этанола) первым выкипает компонент с меньшей удельной теплотой испарения (углеводород).

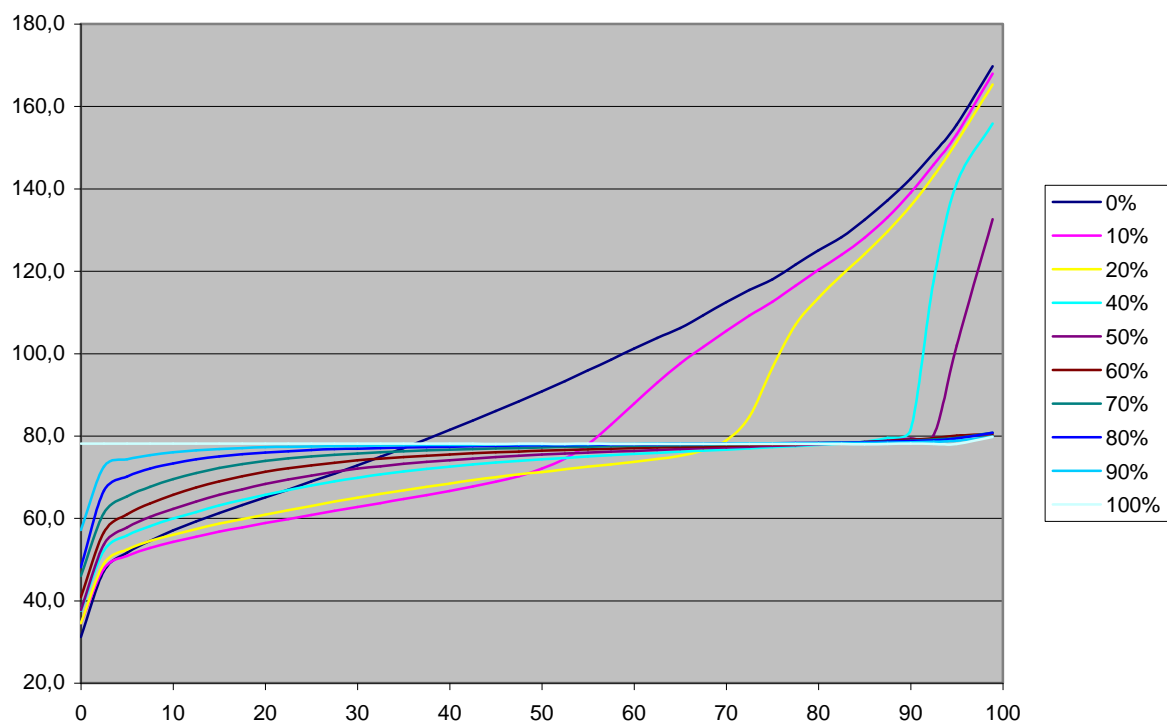


Рис. 5. Кривые фракционной перегонки смеси бензина с этанолом с различным начальным содержанием этанола в смеси

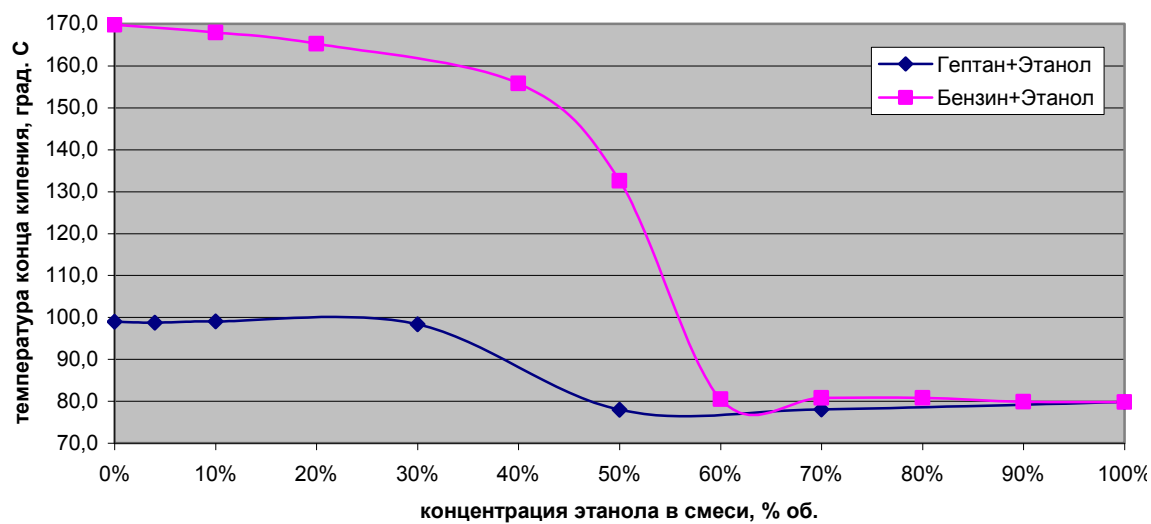


Рис. 6. Зависимость температур конца кипения смеси в зависимости от начальной концентрации этанола в смеси

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Скобло, А.И. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности: учеб. для вузов / А.И. Скобло, И.А. Трегубова, Ю.К. Молоканов. – М.: Химия, 1982.

2. Эмирджанов, Р.Т. Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии: учеб. пособие для вузов / Р.Т. Эмирджанов, Р.А. Лемберанский. – Минск: Химия, 1989.
3. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – М.: Наука, 1972.
4. Огородников, С.К. Азеотропные смеси: справ. / С.К. Огородников, Г.М. Лестева, В.Б. Коган. – Л.: Химия, 1971. – 848 с.
5. Коган, В.Б. Равновесие между жидкостью и паром: справ. пособие. / В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. – М.-Л.: Наука, 1966. – Кн. 1 и 2.

Поступила 07.09.2010

## **VOLATILIZATION TEST OF GASOLINES WITH OXYGEN-CONTAINING HIGH-OCTANE NUMBER COMPONENTS WITH THE HELP**

**A. SPIRIDONOV, V. URVANTSEV, D. PANFILOV**

*The problems of the analysis of the fractional composition of azeotropic mixtures are considered in the article. The actuality of the given article lies in the fact that the production of biofuel and biofuel additives into existing fuel types, in particular ethanol into gasolines has been recently increasing all around the world. As a rule, it associates with the emergence of the range of difficulties under the quality analysis of the fuel mixtures, since gasoline fractions in conjunction with alcohols form azeotropic mixture. The peculiarities of distillation of azeotropic mixtures of gasoline with ethanol and heptane with ethanol are examined. The procedure of volatilization test of biofuel mixtures has been worked out. The advantages of the analysis of azeotropic mixtures with the help of the micro-distillation PMD-100 device have been shown. Along with the fractional distillation of petroleum products at the present moment the simulated distillation with the help of chromatographic columns occupies a competitive position in the world. The usage of the simulated distillation on the base of pure hydrocarbonaceous mixtures gives high confidence results, as well as AD86-5G and PMD-100 devices, but the employment of the simulated distillation with azeotropic mixtures does not give consistent results. That's why the aim of the given article is to study the processes of azeotropic mixtures distillation with the help of PMD-100 device. As long as gasoline appears to be a complex hydrocarbonaceous mixture, then for detailed examination the binary mixture of heptane with ethanol has been selected. To determine the dependence of the mixtures boiling temperatures of hydrocarbonaceous mixtures on the concentration of ethanol the binary mixtures of heptane with ethanol have been taken, with different initial concentration of ethanol in the mixture and their fractional distillation has been carried out with the help of the PMD-100 device. In a similar manner the mixtures distillation has been carried with the help of the AD 86 5G device as a check.*